

優先権主張
 国名 アメリカ合衆国
 出願日 1973年 8月 9日
 出願番号 第 387,050号
 出願日 1974年 5月 22日
 出願番号 第 472,422号
 出願日 1974年 5月 22日
 出願番号 第 472,422号



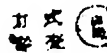
① 日本国特許庁
 公開特許公報

特 許 願 (B)

昭和49年8月7日

特許庁長官 齊藤英成 殿

1. 発明の名称 エラストマー組成物
2. 発明者
 住 所 アメリカ合衆国デラウェア州19810・ウィルミントン・
 ロングビューアパートメント・カーペンターロード2323
 氏 名 ロビン・ニコラス・グリーン (ほか1名)
3. 特許出願人
 住 所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・
 マークツストリート1007
 名 称 イー・アイ・デューボン・デ・ニモアス・アンド・
 (氏名) カンパニー
 代表者 エイ・エヌ・リーディ
 国 籍 アメリカ合衆国
4. 代 理 人 〒107
 住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日 本 自 転 車 会 館
 氏 名 (6078) 井上 小 田 島 平 吉
 電 話 585-2256 (ほか1名)



①特開昭 50-45031

④公開日 昭50.(1975) 4. 22

②特願昭 49-89932

②出願日 昭49.(1974) 8. 7

審査請求 未請求 (全15頁)

庁内整理番号 6692 48

7202 48

6692 48

⑤日本分類

250C142.12

250A271.21

250A272

⑤ Int. Cl²

C08L 33/04

C08K 5/17

明 細 書

1. (発明の名称)

エラストマー組成物

2. (特許請求の範囲)

本質的に、

(1) アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノ
 エステル二元重合体またはエチレン/アクリル酸
 エステル/ブテンジオン酸モノエステル三元重合
 体であるところの重合体成分、

(2) 多官能性、有機、第一アミンおよびその塩
 から選択される加硫剤であり、ポリアミンの量は
 重合体1kg当り約0.06~0.30モルのアミノ官
 能数とする、および

(3) 水中で25℃において 10^{-12} 乃至 10^{-8}
 の範囲内にあるK_aを有し且つエステル基との反

応によつて乗荷を生ずることがない塩基および共
 役塩基から選択される少なくとも一つの加硫促進
 剤、

から成り、但しアクリル酸エステルはアクリル酸
 またはメタクリル酸のC₁~C₄アルキルエステ
 ルであり；ブテンジオン酸モノエステルはC₁~
 C₁₂アルキルまたはC₁~C₁₂アリールモノエ
 ステルであり；二元重合体は約1~10重量パー
 セントのブテンジオン酸モノエステルを含有し；
 そして三元重合体は約2乃至10重量パーセント
 のブテンジオン酸モノエステルを含有し、且つ三
 元重合体中の全エステル基の割合は重合体1kg当
 り約2.5~8.0モルのエステル基に等しいことを
 要する、ことを特徴とする、良好な耐スコーナ性
 を有するエラストマー組成物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、アクリル酸エステルおよびブテンジオン酸モノエステルの二元重合体またはこれらの単量体とエチレンとから成る三元重合体を含有する速硬性、耐スクーチ性、耐熱性の重合体組成物に関するものである。

カルボン酸基またはカルボン酸エステル基を含有する弾性重合体は公知である。たとえば、アメリカ合衆国特許第 2,849,426 号は、たとえばアクリル酸およびその各種の同族体ならびに誘導体、 α -メチレンジカルボン酸およびそのモノエステル、ならびに β -置換不飽和酸およびそのモノエステルのような、少なくとも 1 つのカルボキシル含有単量体と共役ジエンとの共重合体について記している。これらの重合体は、金属酸化物ま

ル*という術語は、アルキル基が 1~4 個の炭素原子を有しているアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルを意味し、且つブテンジオン酸モノエステルは、マレイン酸またはフマル酸の C_1 ~ C_{12} アルキルエステルまたは C_1 ~ C_{12} アリールエステルである。

二元重合体は、約 1~10 重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有する。三元重合体は、10 重量パーセントまで、好ましくは約 2 乃至 10 重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有し、且つ三元重合体中の全エステル基の割合は、重合体 1 当り約 2.5~8.0 モルに相当する。

この組成物は、多官能性、有機、第一アミンおよびその塩、たとえばカルバメートまたはジベン

特開 昭 50-45031 (2)

または水酸化物あるいはポリアミンの存在において加硫して、対応するイオン性の架橋結合を生成する。アメリカ合衆国特許第 2,579,492 号は、ポリ(アルキルアクリレート)が、ポリメチレンジアミンまたはポリエチレンジアミンの存在で加熱することにより、加硫されうることを教示している。

本発明によつてここに、良好な耐スクーチ性を有する、新規な速硬性エラストマー組成物が提供される。その加硫組成物は、良好な耐熱性を有する。重合体成分は、アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル二元重合体またはエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル三元重合体である。

本発明の目的に対しては、*アクリル酸エステ

ゾエートの存在において加硫する。加硫の際には促進剤を存在せしめなければならない。適当な促進剤は、水中で 25°C において 10^{-12} 乃至 10^0 の範囲内にある K_b を有し且つエステル基との反応によつて架橋を生ずることがないような何らかの塩基または共役塩基(ブレンステッド-ローリーの理論による)である。

本発明の重合体組成物中のアクリル酸エステル成分は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、またはメタクリル酸ブチルである。

本発明の重合体組成物中のブテンジオン酸モノ

エステル成分は、たとえば、アルキルまたはアリール部についての各種の異性体をも包含する、マレイン酸またはフマル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、^{ヘキシル}ヘプチル、オクチル、⁵⁰ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、およびジメチルナフチル各モノエステルであつてもよい。

本発明のアクリル酸エステル/ブテンジオン酸エステル共重合体およびエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオン酸エステル三元重合体は、共重合体および三元重合体の製造に対する何らかの公知の方法に従つて；たとえば、特に有機ヒドロペルオキシド、ペルオキシドまたはジアゾ化合物の存在における、フリーラジカル開始乳化重合または塊状重合あるいは溶液重合によつて、容易

に製造することができる。

代表的な重合方法は、たとえば、アメリカ合衆国特許第2,599,123号；3,201,373号および3,639,326号中に記載されている。本発明の組成物に有用な重合体のメルトインデックスは、ASTM-D-1238-52Tの方法によつて測定した場合、190℃において約0.1～50である。好適なメルトインデックスは0.5～15である。

本発明の重合体組成物は、約160～235℃において約0.5～45分、好ましくは約175～180℃において10～30分間加硫する。適当な硬化剤は、次の脂肪族アミン類を包含する：ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、テトラメチレンペンタミン、ヘキ

サメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、およびヘキサメチレンジアミン-ジベンゾエート塩。下記の芳香族アミン類もまた適当な硬化剤である：4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-オキシジフェニルアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、および4,4'-メチレンビス(0-クロロアニリン)。好適な硬化剤はヘキサメチレンジアミンカルバメートおよび4,4'-メチレンジアニリンである、この加硫工程において使用するアミンの量は、重合体1g当たり約0.06乃至0.30モルのアミノ官能基、好ましくは1g当たり0.12～0.22モルである、この下限よりも低いときは、重合体は硬化不足となる傾向があり、一方、上限よりも多いときは、重合体は非実用的な低い伸張率および貧弱な耐熱

老化性を有する傾向がある。適当なポリアミンは第一アミノ基を有していなければならないということに注意すべきである。第三ポリアミンは本発明の組成物に対する加硫剤としては作用せず、一方、第二ポリアミンは品質の低い加硫物を与える。

加硫促進剤は、下記の部類に属している：

- (1) 無機弱酸のアルカリ金属塩およびアルカリ金属水酸化物；
- (2) 有機弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコレートおよびフェノレート；
- (3) 第四アンモニウムおよび第四ホスホニウムヒドロキシド、アルコレート、フェノレート、ハライド、および弱酸との塩；
- (4) 第三アミン；
- (5) グアニジン、アリアルおよびアルキルグア

ニジン；ならびに

(6) 複素環式第三アミン。

(1)の部類の促進剤の例は、ナトリウム、カリウムおよびリチウムの水酸化物、磷酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩、一水素磷酸塩および二水素磷酸塩を包含する。好適な促進剤は水酸化ナトリウムである。部類(1)の促進剤の量は、重合体1kg当り0.02~0.2モルであり、好適な量は1kg当り0.06~0.10モルである。

代表的な部類(2)の促進剤はナトリウムメトキシド、ステアリン酸カリウム、ナトリウムおよびカリウムのインプロポキシド、ラウリン酸カリウム、ナトリウムまたはカリウムのフェノキシド、ベンゾエート、または低級脂肪酸などの塩類、たとえば酢酸およびギ酸の塩である。好適な促進剤は、ス

で使用される。

部類(4)の促進剤として代表的な第三アミンは、トリエチレンジアミン、 N, N, N', N' -テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、 N, N, N', N' -テトラメチル-2,6-ジアミノフェノール、および N, N -ジメチルアミノエタノールを包含する。トリエチレンジアミンはこの部類における好適な促進剤である。この部類の促進剤は、重合体1kg当り約0.01~0.1モル、好ましくは0.02~0.05モルの範囲で使用する。

代表的な部類(5)の促進剤は、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジンおよびジフェニルグアニジンを包含する。部類(5)の促進剤の使用範囲は、重合体1kg当り0.01~0.12モル、好ましくは0.02~0.09モルである。

特開 昭50-45031 (4)

テアリン酸カリウムである。重合体1kg当り約0.02~0.2モルの促進剤を使用するが、0.06~0.10モルの範囲が好適である。

部類(3)の促進剤は、たとえば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、 $(C_4H_9 \sim C_{10}H_{21})_4NCl$ (ジエネラルミルス、ケミカル部門、カンカキー、イリノイ州によつて、アリコート336の商品名により市販)、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムメトキシド、およびテトラブチルアンモニウムステアレートを包含する。好適な化合物は、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドおよび $(C_4H_9 \sim C_{10}H_{21})_4NCl$ 、 $(CH_3)_4NCl$ である。これらの促進剤は、重合体1kg当り0.01~0.1モル、好ましくは0.02~0.05モルの濃度

典型的な部類(6)の促進剤は、イミダゾール、ピリジン、キノリンおよび N -フェニルモルホリンを包含する。この部類の好適なアミンはイミダゾールである。部類(6)の促進剤は、重合体1kg当り0.02~0.09モルの量で使用する。

上記のような促進剤を、2種またはそれ以上併用することもできる。

好適な促進剤は、上記の部類(4)および(5)に属するものであるが、その理由は、これらは配合物のスコーチ（低温における早期加硫）および加硫物の耐熱性に対して影響するところをもつとも少ないからである。

K_b の制限の見地から、2種の使用可能な促進剤を、多かれ少なかれ極端な場合として選択することができる： 5×10^{-11} の K_b を有するギ酸

陰イオン、および 10^4 の $\Delta\epsilon$ を有するメトキシド陰イオン。

本発明の加硫物は、磷エステル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、またはこれらの化合物の2種またはそれ以上の混合物に基づく酸化防止剤系をも含有することもできる。磷エステル系化合物は、たとえば次のものとしてすることができる：

トリス（混合モノ-およびジノニルフエニル）ホスファイト、

トリクレシルホスファート、

トリス（3, 4-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ホスファート、

高分子量ポリ（フェノールホスホネート）、

6-（3, 5-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキ

シ）ベンジル-6*H*-ジベンズ[*c, e*]-[1, 2]オキサホスホリン-6-オキシド。

ヒンダードフェノール系化合物は、たとえば次のものを包含する：

4, 4'-ブチリデンビス（6-*i*-ブチル-*m*-クレゾール）、

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、

2, 6-ジ-*i*-ブチル-2-ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、および

4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*i*-ブチルフェノール）。

適当なアミン系酸化防止剤は、なかんずく、次のものを包含する：ポリメライズド2, 2, 4-

トリメチル-1, 2-デヒドロキノリン；*N*-フェニル-*N'*-（*p*-トルエンスルホニル）-*p*-フェニレンジアミン；*N, N'*-ジ（ β -ナフチル）-*p*-フェニレンジアミン；フェニル（ β -ナフメチル）アミンとアセトンとの低温反応生成物；および4, 4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン。

加硫組成物中の酸化防止剤化合物の割合は、重合体100部当り0.1~5部、好ましくは1~3部である。

良好な熱老化性の組成物に対しては、酸化防止剤の使用がすゝめられる。酸化防止剤の効果は、通常は好適範囲より以下では低く、且つ上記の広いほうの範囲よりも低率では、実際的でないほど低い。上限より多量に配合しても、より以上の改

善はほとんど認められない。混合物中におけるフェノール系またはアミン系酸化防止剤の磷化合物に対する重量比は、約0.5~3、好ましくは約1である。

好適な酸化防止剤組成物は、4, 4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミンまたは4, 4'-ブチリデンビス（6-*i*-ブチル-*m*-クレゾール）のどちらかと混合したトリス（混合モノ-およびジノニルフエニル）ホスファイトを含有する。

製品の原価を下げるため、または物理的性質を向上もしくは炭化させるために、しばしば、充填剤を使用することが望ましい。

典型的な加硫組成物は通常は約15~40容積パーセントの充填剤、たとえば、カーボンブラッ

ク、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、またはシリカを含有している。その他の常用の充填剤もまた使用することもできる。充填剤の好適割合は20～25容置パーセントである。

下限より低くしては、充填剤補強による引張特性の改良がきわめて僅かであり、一方、上限よりも多い場合は、重合体の熱老化性に悪影響を及ぼす。

次いで本発明のいくつかの代表的な実施態様について下記の実施例によつて本発明を例証する。

これらの実施例において、部数、割合および百分率は、他のことわりがない限りは、すべて重量による。

実施例 1～15

各実施例に対するゴム配合物は、4×8"のゴムロール機により室温で、100部のエラストマ

ー（第1表に示す組成物）、50部のP&Pカーボンブラック、1部のトリスノニルフエニルホスファイト、1部の4,4'-ブチリデンビス-(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)および硬化剤（第1表に示す種類および量）を含有するマスターバッチを混合することによつて調製した。試料1および4は、1部のステアリン酸および0.15部の硫黄をも含有した。試料6Bおよび7Bは、1部の4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)を含有しそして試料7Aは4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)の代りに1部の4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンを含有していた。このマスターバッチを二等分し、一方に促進剤（種類および量を第1表に示す）を加えた。

ゴム配合物についてのその後の操作は、ロール配合の24時間以内に行なつた。老化試験用の加硫板および圧縮ひずみ測定用のペレット状試験片は、圧力約650 psi 、温度180℃のプレス中で30分硬化させた。金型が熱い間に配合物の充填および硬化物の取出しを行なつた。硬化したペレットの圧縮永久ひずみは、ASTM D-395の方法により、150℃で70時間後に測定した。

ASTM D-471の方法により、ASTM 3号油中に150℃で3日間浸漬した硬化加硫物の体積膨張率を測定した。未硬化配合物のムーニスコッチはASTM D-1646の方法（250°Fにおいて10ポイント上昇までの時間）によつて測定した。硬化加硫物を177℃で14日間熱老化させて、ASTM D-412の方法によりTB

（引張強さ）およびEB（伸び）を測定した。振動板レオメーター（U.D.R.）の測定は未硬化配合物についてASTM D-2705の方法によつて行なつた。

振動板レオメーターの結果を第1～4図に示す。これらの図は、促進剤を含有する配合物（試料A）が、促進剤を含有しない対応の配合物（試料B）よりも大きな硬化速度を有するということを示している。これらの図はさらに、促進剤を含有する試料は含有しないものよりも30分後において高い硬化状態を表わすということを示している。促進剤含有試料のほうが高い硬化状態を有するということは、促進剤を含有しない試料に比較して低い圧縮永久ひずみおよび油膨張性によつても立証される。ムーニスコッチ時間は、促進剤の添加

によつても、多くは影響を受けないかまたはいく

らかは下するかの何れかである。熱老化後の引張

特性は一般に大して変化しない。

第 1 表

ゴ ム 組 成 物

実施例	重合体 ^{a)}	硬化剤 ^{b)}	濃 度 ^{c)}	促 進 剤	濃 度 ^{c)}
1 A	A	HMDAC	0.072	50%水酸化ナトリウム水溶液	0.029
1 B	"	"	"	なし	
2 A	B	TEPA	0.064	50%水酸化ナトリウム水溶液	0.029
2 B	"	"	"	なし	
3 A	C	HMDAC	0.072	磷酸三ナトリウム	d)
3 B	"	"	"	なし	
4 A	A	"	"	ナトリウムメトキシド	0.030
4 B	"	"	"	なし	
5 A	B	TEPA	0.064	ナトリウムメトキシド	0.030
5 B	"	"	"	なし	
6 A	D	HDMAC	0.072	ステアリン酸カリウム	0.021
6 B	"	"	"	なし	
7 A	E	"	"	テトラ- ϵ -ブチルアンモニウムステアレート	0.062
7 B	"	"	"	なし	
8 A	F	"	0.094	テトラ- ϵ -ブチルアンモニウムヒドロキシド	0.037
8 B	"	"	"	なし	
9 A	"	"	"	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	0.037
9 B	"	"	"	なし	

実施例	重合体 ^{a)}	硬化剤 ^{b)}	濃度 ^{c)}	促進剤	濃度 ^{c)}
10A	G	HMDA	0.093	トリエチレンジアミン	0.038
10B	"	"	"	なし	
11A	"	"	"	テトラメチルブタンジアミン	0.038
11B	"	"	"	なし	
12A	"	"	"	N,N,N',N'-テトラメチル-2,6-ジアミノフェノール	0.038
12B	"	"	"	なし	
13A	"	"	"	テトラメチルグアニジン	0.038
13B	"	"	"	なし	
14A	F	HMDAC	0.094	トリC ₈ ~C ₁₀ アルキルメチルアンモニウムクロリド	0.037
14B	"	"	"	なし	
15A	"	"	"	ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド	0.038
15B	"	"	"	なし	

第 1 表 脚 注

トインデックス 0.95

a) A — エチレン (E) / 4.3% アクリル酸メ
チル (MA) / 3.5% マレイン酸水素
メチル (EHM)、メルトインデッ
クス 0.6 (ASTM D-1238-52
T)

B — E / 5.1% MA / 3.5% EHM、メル
トインデックス 0.7

C — E / 5.0% MA / 4.3% EHM、メル
トインデックス 5.0

D — E / 4.9% MA / 3.7% EHM、メル
トインデックス 0.95

E — E / 5.1% MA / 4.0% EHM、メル
トインデックス 0.95

F — E / 5.1% MA / 3.9% EHM、メル

G — E / 5.1% MA / 3.5% EHM、メル
トインデックス 0.7

b) HMDAC — ヘキサメチレンジアミンカル
バメート

TEPA — テトラエチレンペンタミン

HMDA — ヘキサメチレンジアミン

c) モル/重合体

d) 水性の 0.1M Na₂PO₄ で表面被覆した重合
体ベレット。

第 2 表

ゴ ム の 性 質

実施例	圧縮永久ひずみ ^{a)}	油膨潤率 ^{b)}	ムーニスコーチ ^{c)}	老化後の伸張試験結果 ^{d)}	
				T _B	E _B
1A	82%	161容量%	9.6分	970 psi ^{e)}	95% ^{e)}
1B	93	184	10.2	850 ^{e)}	100 ^{e)}
2A	66	95	7.2	1300	80
2B	68	100	7.1	1410	80
3A	-	157	8.8	1160	90
3B	-	176	10.7	950	170
4A	85	172	8.4	970 ^{e)}	90 ^{e)}
4B	93	184	10.2	850 ^{e)}	100 ^{e)}
5A	64	96	7.5	1550	95
5B	68	100	7.1	1410	80
6A	57	122	8.0	1000	90
6B	84	139	9.9	1200	100
7A	36	85	2.1	760	80
7B	82	123	8.5	950	80
8A	-	75	-	1100	90
8B	-	107	9.5	1125	100
9A	86	88	7.3	985	90
9B	-	107	9.5	1125	100

実施例	圧縮永久ひずみ ^{a)}	油膨潤率 ^{b)}	ムーニスコーチ ^{c)}	老化後の伸張試験結果 ^{d)}	
				T _B	E _B
10A	64%	84容量%	17.7分	1300 psi	120%
10B	86	107	16.5 ^{f)}	1340	120
11A	70	88	-	1415	120
11B	86	107	-	1340	120
12A	77	89	-	1400	120
12B	86	107	-	1340	120
13A	50	82	9.5	1385	110
13B	86	107	16.5 ^{f)}	1340	120
14A	77	80	4.1	1000	85
14B	-	107	9.5	1125	100
15A	72	75	4.4	1030	80
15B	-	107	9.5	1125	100

脚注 a) 150℃において70時間

b) ASTM 3号油中150℃において3日間

c) 250°Fにおいて10ポイント上昇までの時間

d) 177℃において14日間熱老化した試料

e) 204℃において70時間老化した試料

f) 重合体組成: エチレン/5.2%アクリル酸メチル/2.6%マレイン酸水素エチル、メルトインデックス1.2

実施例 16

下記の成分をゴムロール機によつて混合して、実施例1～15に記載したようにして振動板レオメーター曲線を得た。

100部の、エチレン/51%のアクリル酸メ
チル/3.5%のマレイン酸水素エチル

50部のPEPカーボンブラック

1部のトリス(ノニルフェニルホスファイト)

1部の4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブ
チル-m-クレゾール)

0.4部のトリエチレンジアミン

振動板レオメーターの走査は、180℃におい
て30分間は、その最初の値以上に上らなかった。
この実験は、ジ第一アミンは重合体に対する硬化
剤となるが、ジ第三アミンは硬化剤として働くこ

フマル酸水素エチル重合体の加硫速度および加硫
度の何れをも増大させるということを示している。

特開 昭50-45031-110

とはなく、実施例10に示すように、単に促進剤
として作用するのみであるということを示す。

実施例 17～19

アクリル酸エチル/4%フマル酸水素エチル重
合体の試料を、実施例1～15に記載したものと
同様な方法によつて配合した。次いで配合物を、
実施例1～15に記載したように加硫および試験
した。100%伸びにおけるモジュラス(M100)
および圧縮永久ひずみを、ASTM D-412の
方法によつて測定した。試料の組成および試験結
果を第3表に示す。振動板レオメーターの結果を
第5図に示す。

これらの結果は促進剤化合物、ステアリン酸カ
リウム、水酸化ナトリウム、およびテトラブチル
アンモニウムヒドロキシドがアクリル酸エチル/

第 3 表

実施例	17A	17B	18A	18B	19A	19B
<u>ゴムの組成</u>						
重合体	100	100	100	100	100	100
FEFブラック	50	50	50	50	50	50
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
トリスノニルフエニルホスファイト	1	1	1	1	1	1
4, 4'-ブチリデンビス(4-ヒ-ブチル-7H-クレンゾール)	1	1	1	1	1	1
ヘキサメチレンジアミンカルバメート	1.0	1.15	1	1	-	-
4, 4'-メチレンジアニリン	-	-	-	-	1.3	1.3
ステアリン酸カリウム	2.0	-	-	-	-	-
水酸化ナトリウム	-	-	0.67	-	-	-
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	-	-	-	-	0.97	-
<u>ゴムの性質</u>						
M100 (psi)	750	520	830	500	1150	240
EB (%)	180	310	120	260	140	630
圧縮永久ひずみ (%)	0	6	1	5	1	37
ムーニスコーチ	3.4	4.7	-	-	11.4	>30
振動板レオメーター、図	16	16	17	17	18	18

実施例 20

実施例1～15に対して記載したようにして試料を配合し、硬化させ且つ試験した。振動板レオメーターの結果を第5図に示す。組成および物理的性質を第4表に示す。この実施例は、4, 4'-メチレンジアニリン単独の存在では、三元重合体の充分な硬化を達成することができなかつたけれども、本発明の促進剤の存在で良好な加硫物が得られたことを示している。

第 4 表

実施例	組成	20A	20AA	20B
重合体 ^{a)}				
部		1	1	2
FFPアラク		100	100	100
トリスノニルフェニルホスファイト		50	50	50
4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン		1	1	1
テトラメチルグアニジン(モル/%)		1	1	1
テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(モル/%)		0.058		
4,4'-メチレンジアニリン		1.44	0.023	
			1.44	1.44

性質

4-ニースコーチ	16.2	b)	c)
圧縮永久ひずみ	39	66	100+
最初の応力-ひずみ性			
M100 (psi)	980	760	e)
7B (psi)	2730	2450	
EB (psi)	260	260	
永久ひずみ	6	8	
熱老化後、14日/177°C			
M100 (psi)	1210	890	
7B (psi)	1420	1000	
EB (psi)	120	110	

第 4 表の脚注

a) 重合体1—エチレン/53重量%アクリル酸メチル/6.2%マレイン酸水素エチル、メルトインデックス

4.2

重合体2—エチレン/53%アクリル酸メチル/4.5%マレイン酸水素エチル、メルトインデックス4.0

b) 30分で4ポイント上昇

c) 30分で0.4ポイント上昇

d) 70時間/150°C

e) 試験するに充分なほど硬化しなかつた。

下記の組成物の実施態様の目的に対しては、

* 本質的に・・・から成る * という表現は、

特に挙げた成分に加えて、組成物は、目的とする

用途に対する組成物の適応性に悪影響を与えることのないその他の成分をも、含有することができるということを意味する。

本発明の主な実施態様を示せば次のとおりである。

1. 本質的に、

(1) アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル二元重合体またはエチレン/アクリル酸エステル/ブテンジオン酸モノエステル三元重合体であるところの重合体成分、

(2) 多官能性、有機、第一アミンおよびその塩から選択される加硫剤であり、ポリアミンの量は重合体1モル当たり約0.06~0.30モルのアミノ官能基とする、および

(3) 水中で25°Cにおいて 10^{-11} 乃至 10^{-8}

の範囲内にあるものを有し且つエステル基との反応によつて乗換を生ずることがない塩基および共役塩基から選択される少なくとも一つの加硫促進剤。

から成り、但しアクリル酸エステルはアクリル酸またはメタクリル酸の $C_3 \sim C_{10}$ アルキルエステルであり；ブテンジオン酸モノエステルは $C_3 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_3 \sim C_{10}$ アリールモノエステルであり；二元重合体は約1～10重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有し；そして三元重合体は約2乃至10重量パーセントのブテンジオン酸モノエステルを含有し、且つ三元重合体中の全エステル基の割合は重合体1kg当り約2.5～8.0モルのエステル基に等しいことを要する、ことを特徴とする良好な耐スクラッチ性を有

するエラストマー組成物。

2. 促進剤を、

(a) 重合体1kg当り0.02～0.2モルの、無機弱酸のアルカリ金属塩およびアルカリ金属水酸化物；

(b) 重合体1kg当り0.02～0.2モルの、有機弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコールおよびフェノレート；

(c) 重合体1kg当り0.01乃至0.1モルの、第四アンモニウムおよび第四ホスホニウムヒドロキシド、アルコール、ハライド、ならびに弱酸との塩類；

(d) 重合体1kg当り0.01乃至0.1モルの第三アミン；

(e) 重合体1kg当り0.02乃至0.09モルの、

グアニジンならびにアリール・およびアルキル・グアニジン；および

(f) 重合体1kg当り0.02～0.09モルの複素環式第三アミン、

より成る群から選択する前記1の組成物。

3. 加硫剤をヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ヘキサメチレンジアミン・シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンジベンゾエート、テトラメチレンペンタミン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-オキシジフェニルアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンおよび4,4'-メチレンビス(0-クロロアニリン)より成る群から選択し；且つ加硫促進剤をステアリン酸カリウム、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、

($C_8H_{17} - C_{10}H_{21}$)₄(CH_3)₄NCl、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジンおよびイミダゾールより成る群から選択する前記1の組成物。

4. 15～40容量パーセントの充填剤をも含有する前記1の組成物、

5. 充填剤の割合が20～25容量パーセントである前記4の組成物。

6. 100重量部の重合体当り少なくとも0.1～5重量部の酸化防止剤をも含有し、該酸化防止剤を過エステル、ヒンダードフェノールおよびアミン類から選択する前記1の組成物。

7. 酸化防止剤の割合が重合体100部当り1～3部である前記6の組成物。

8. 酸化防止剤が4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンまたは4,4'-ブチリデンビス(β-ヒ-ブチル-α-クレゾール)との混合物としてのトリス(混合モノ-およびジノニルフェニル)ホスファイトである前記7の組成物。

9. 前記1の組成物を約160~235℃において0.5~45分間硬化せしめることによつて得られる、良好な熱安定性を有する加硫エラストマー組成物。

10. 前記1の組成物を約175~180℃において10~30分間硬化せしめることによつて得られる、良好な熱安定性を有する加硫エラストマー組成物。

4. [図面の簡単な説明]

第1~5図は実施例1~20において得たゴム配合物に対する振動板レオメーターのデータを表わす。各グラフは、それが関係する実施例の番号と同一である。振動板レオメーターのデータは、ボンド単位でのトルク対分単位での時間のプロットとして表わす。何れの場合においても、曲線AまたはAAは促進剤を含有する配合物を表わし、一方、曲線Bは促進剤を含有しない配合物を表わす。

特許出願人 イー・アイ・デュボシ・デ・ニモアス・
アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉
外1名

FIG. 1

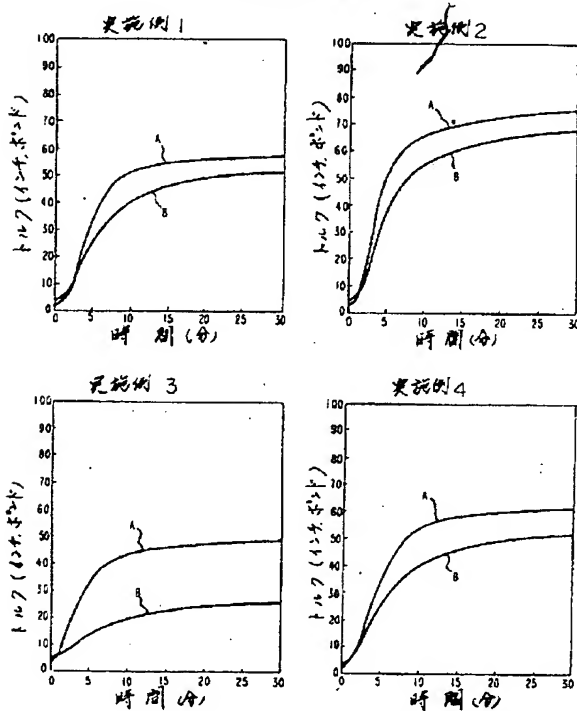


FIG. 2

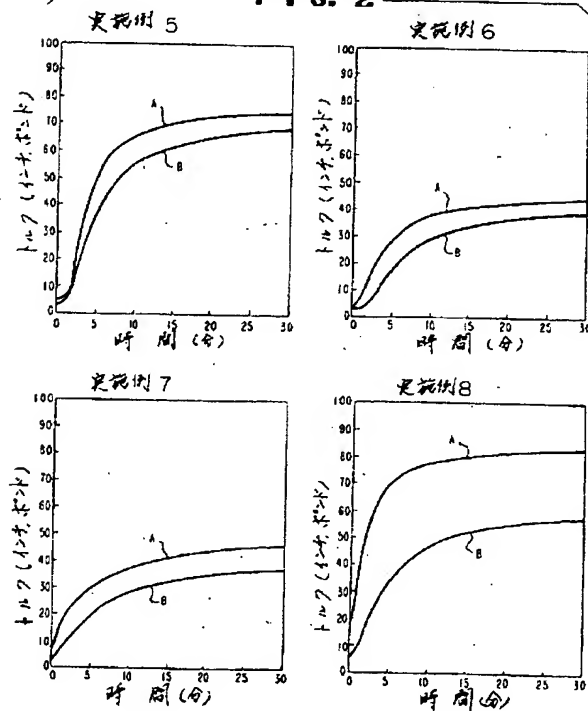


FIG. 3

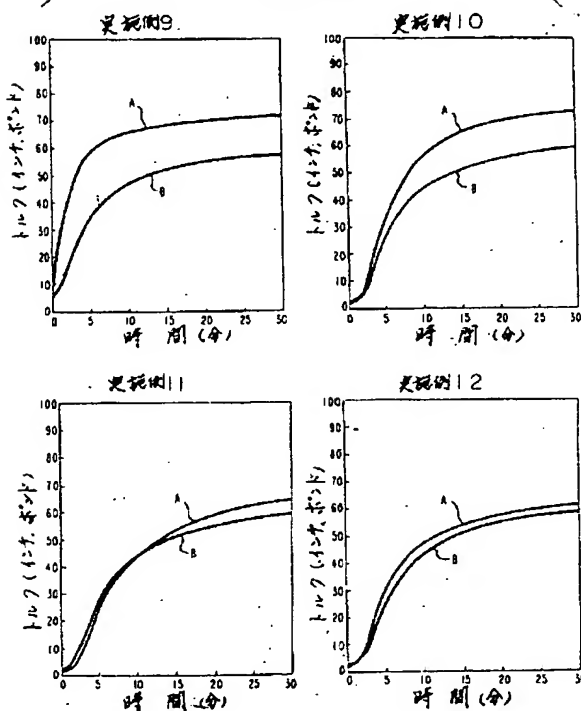


FIG. 4

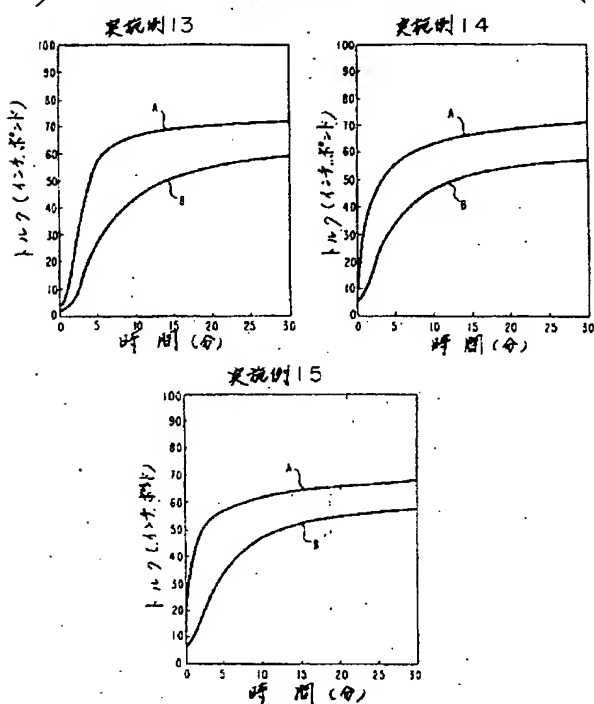
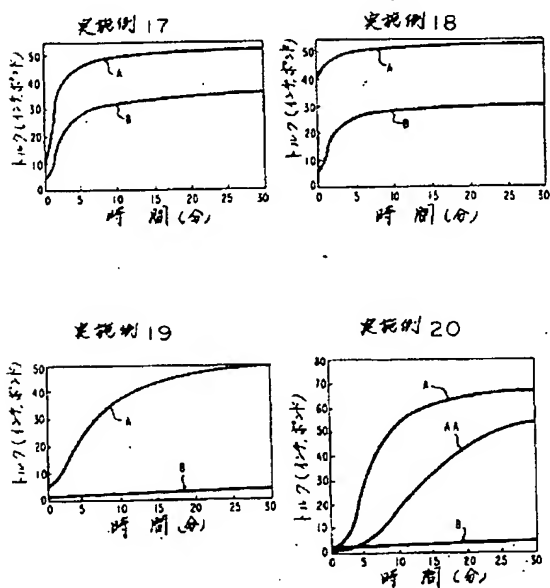


FIG. 5



5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------------------|-------|
| 1. 明細書 | 1 通 |
| 2. 図面 | 1 通 |
| 3. 委任状及びその訳文 | 各 1 通 |
| 3. 発明者及びその訳文 | 各 1 通 |
| 4. 国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文 | 各 1 通 |
| 5. 優先権証明書及びその訳文 | 各 2 通 |
| | 1 行動態 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国カリフォルニア州90025・ウエスト
ロサンゼルス・ロチェスターアベニュー12030
氏名 キャスリン・ジョンソン・ルイス
住所
氏名
住所
氏名
住所
氏名

(2) 特許出願人

住所
名称
(氏名)
代表者
職稱

(3) 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏名 (6314) 井上士 陳 潤 秀 夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.